

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 879 589 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
25.11.1998 Bulletin 1998/48

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/00, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **98400450.7**

(22) Date de dépôt: **25.02.1998**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

• **Cazin, Bénédicte**
92110 Clichy (FR)
• **Simonnet, Jean-Thierry**
75011 Paris (FR)

(30) Priorité: **18.03.1997 FR 9703283**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Le Blainvaux Bellegarde, Françoise**
L'OREAL,
Centre de Recherche Charles Zviak,
Département Propriété Industrielle,
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Cervantes, Frédéric**
75017 Paris (FR)

(54) **Nanoémulsion à base de lipides amphiphiles non-ioniques et de silicones aminées et utilisations**

(57) La présente demande concerne une émulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, comprenant une phase lipidique amphiphile comprenant au moins un lipide am-

phiphile non-ionique liquide à température ambiante inférieure à 45°C, au moins une huile et au moins une silicone aminée ainsi qu'à ses utilisations en cosmétique ou en dermopharmacie.

EP 0 879 589 A1

Description

La présente invention a trait à une émulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm et comprenant au moins une huile, au moins une silicone aminée et une phase lipidique amphiphile à base de lipides amphiphiles non-ioniques liquides à une température ambiante inférieure à 45°C ainsi qu'à leur utilisation en application topique notamment en cosmétique et en dermopharmacie.

Selon l'invention, on appelle nanoémulsions des émulsions dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm (nanomètres).

Les émulsions huile-dans-eau sont bien connues dans le domaine de la cosmétique et de la dermopharmacie notamment pour la préparation de produits cosmétiques tels que des lotions, des toniques, des sérums, des eaux de toilette.

Cependant, la présence de concentrations importantes d'huiles végétales, animales ou minérales dans des compositions rend leur formulation difficiles. En effet, les compositions sont généralement instables au stockage et les propriétés cosmétiques sont insuffisantes. En particulier, l'application de telles compositions sur les cheveux entraîne un toucher gras, une difficulté de rinçage. De plus, les cheveux séchés sont sans volume et ont un toucher chargé.

On connaît dans l'état de la technique des nanoémulsions comprenant une phase lipidique amphiphile constituée de phospholipides, d'un lipide cationique, d'eau et d'un filtre solaire hydrophobe.

Elles sont obtenues par un procédé d'homogénéisation à haute pression. Ces émulsions présentent l'inconvénient d'être instables au stockage aux températures traditionnelles de conservation à savoir entre 0 et 45°C. Elles conduisent à des compositions jaunes et produisent des odeurs de rance qui se développent après quelques jours de conservation. De plus, ces émulsions n'apportent pas de bonnes propriétés cosmétiques. Elles sont décrites dans la revue « DCI » d'avril 1996, pages 46-48.

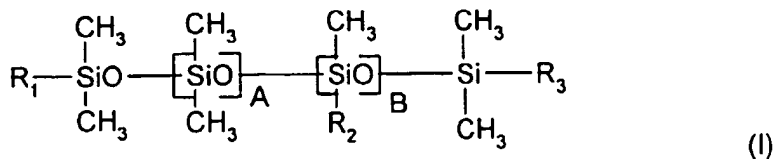
La demanderesse a découvert, de façon inattendue, de nouvelles émulsions dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, stables au stockage entre 0 et 45°C après au moins un mois. Les émulsions conformes à l'invention sont préparées à des températures entre 20 et 45°C et sont compatibles avec des actifs thermosensibles. Elles peuvent contenir des quantités importantes d'huile. Elles peuvent notamment contenir des quantités importantes de parfum et améliorer leur rémanence. Elles favorisent également la pénétration des actifs dans les couches superficielles de la peau et le dépôt d'actif sur les fibres kératiniques telles que les cheveux. Les cheveux traités avec ces émulsions sont lisses, brillants sans avoir un toucher ou un aspect gras, ils se démêlent facilement, sont doux et léger.

La présente invention a pour objet des émulsions huile-dans-eau comprenant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse ayant des globules d'huile dont la taille moyenne est inférieure à 150 nm, caractérisées par le fait qu'elle comprennent au moins une huile, au moins une silicone aminée et une phase lipidique amphiphile laquelle comprend au moins un lipide amphiphile non-ionique liquide à une température ambiante inférieure à 45°C, et que le rapport pondéral de la quantité de phase huileuse sur la quantité de phase lipidique amphiphile est compris entre 2 et 10, de préférence de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 6.

Les lipides amphiphiles non-ioniques de l'invention sont préférentiellement choisis parmi les tensioactifs siliconés et les esters d'au moins un polyol choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitane, le glycérol comportant de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C₈-C₂₂, saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée. On peut également utiliser les mélanges des composés ci-dessus.

Les tensioactifs siliconés utilisables selon l'invention sont des composés siliconés comportant au moins une chaîne oxyéthylénée -OCH₂CH₂- et/ou oxypropylénée -OCH₂CH₂CH₂-. Comme tensioactifs siliconés pouvant être utilisés selon la présente invention, on peut citer ceux décrits dans les documents US-A-5364633 et US-A-5411744.

De préférence, le tensioactif siliconé utilisé selon la présente invention est un composé de formule (I):



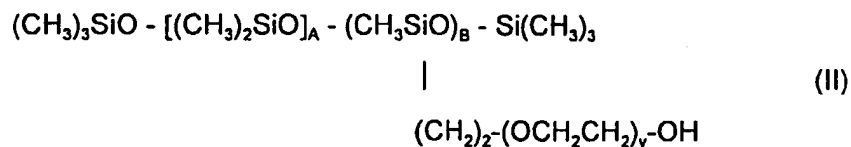
dans laquelle :

R₁, R₂, R₃, indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C₁-C₆ ou un radical -(CH₂)_x - (OCH₂CH₂)_y - (OCH₂CH₂CH₂)_z - OR₄, au moins un radical R₁, R₂ ou R₃ n'étant pas un radical alkyle ; R₄ étant un hydrogène, un radical alkyle ou un radical acyle ;

A est un nombre entier allant de 0 à 200 ;
 B est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à la condition que A et B ne soient pas égaux à zéro en même temps ;
 x est un nombre entier allant de 1 à 6 ;
 y est un nombre entier allant de 1 à 30 ;
 z est un nombre entier allant de 0 à 5.

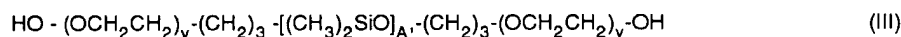
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, dans le composé de formule (I), le radical alkyle est un radical méthyle, x est un nombre entier allant de 2 à 6 et y est un nombre entier allant de 4 à 30.

On peut citer, à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (I), les composés de formule (II):



dans laquelle A est un nombre entier allant de 20 à 105, B est un nombre entier allant de 2 à 10 et y est un nombre entier allant de 10 à 20.

On peut également citer à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (I), les composés de formule (III):



dans laquelle A et y sont chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 10 à 20.

On peut utiliser comme composés de l'invention ceux commercialisés par la société Dow Corning sous les dénominations DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 et Q4-3667. Les composés DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 sont des composés de formule (II) où respectivement A est environ 22, B est environ 2 et y est environ 12 ; A est environ 103, B est environ 10 et y est environ 12 ; A est environ 27, B est environ 3 et y est environ 12.

Le composé Q4-3667 est un composé de formule (III) où A est environ 15 et y est environ 13.

Parmi les lipides amphiphiles non ioniques, on peut plus particulièrement citer, à titre d'exemple :

- l'isostéarate de polyéthylèneglycol (ayant environ 8 unités éthylène glycol) de poids moléculaire environ 400,
- l'isostéarate de diglycérile,
- le laurate de polyglycérol comportant environ 10 unités de glycérol,
- l'oléate de sorbitane,
- l'isostéarate de sorbitane,
- le cocoate d' α -butylglucoside ou le caprate d' α -butylglucoside.

Selon une caractéristique essentielle des compositions conformes à l'invention, les émulsions contiennent au moins une silicone aminée.

Dans tout ce qui suit ou qui précède, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acceptation générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en C_1 - C_{10} et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle ; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, des groupements amphotères ou bétaïnes, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

Selon l'invention, on désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire. On peut ainsi citer:

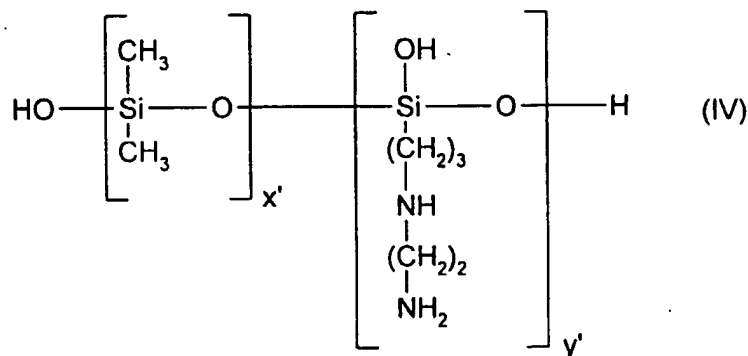
(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :

5

10

15

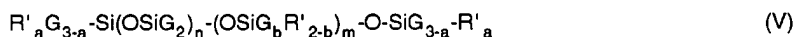
20



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire moyen en poids est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

(b) les silicones aminées répondant à la formule :

25



dans laquelle :

30

G est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en C_1 - C_8 , par exemple méthyle,

a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

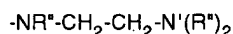
m et n sont des nombres tels que la somme $(n + m)$ peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de

35

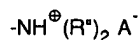
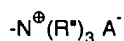
50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

R' est un radical monovalent de formule $-\text{C}_q \text{H}_{2q} \text{L}$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

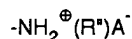
40



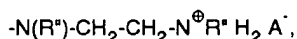
45



50



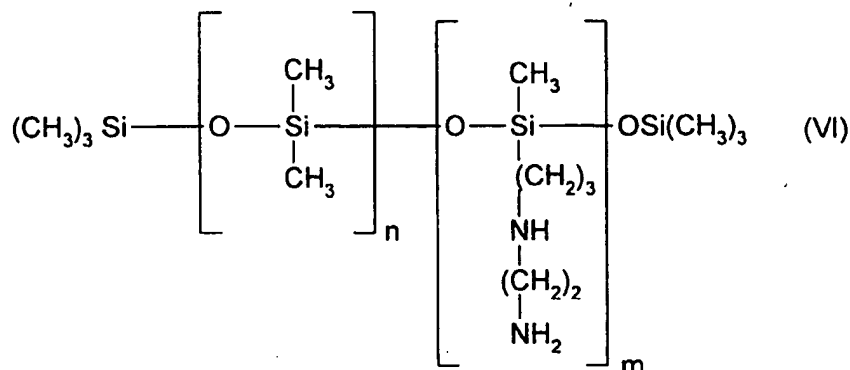
55



dans lesquels R^* peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent,

par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A⁻ représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

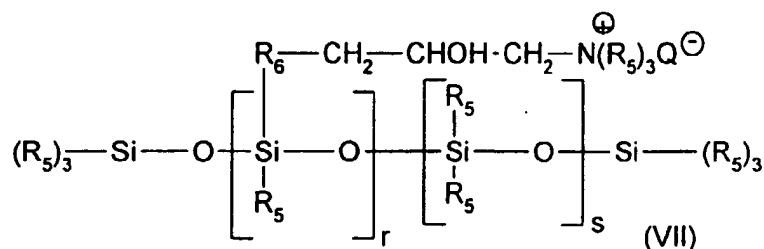
Un produit correspondant à cette définition est la silicone dénommée "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule :



dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (cf formule V).

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

(c) les silicones aminées répondant à la formule :



dans laquelle

R₅ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₂-C₁₈, par exemple méthyle ;

R₆ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylèneoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₆ relié au Si par une liaison SiC;

Q⁻ est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

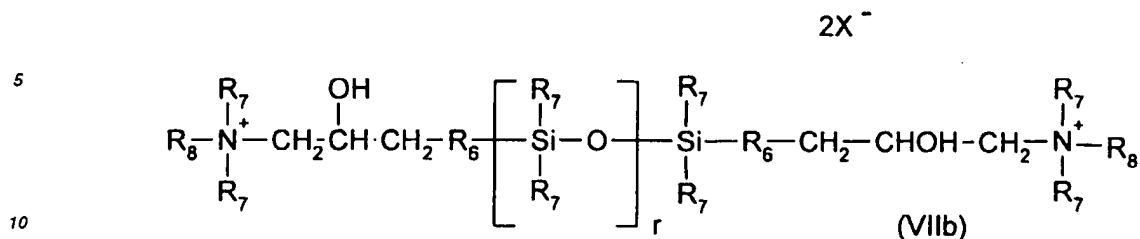
r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

De tels silicones aminés sont décrites plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

Une silicone entrant dans cette classe est la silicone commercialisée par la société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

d) les silicones ammonium quaternaire de formule :



dans laquelle

R₇, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, un radical alcényle en C₂-C₁₈ ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

R₆ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylénoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₈ relié au Si par une liaison SiC ;

R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, un radical alcényle en C₂-C₁₈, un radical -R₆-NHCOR₇ ;

X⁻ est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique (acétate ...);

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 200 et en particulier de 5 à 100;

Ces silicones sont par exemple décrites dans la demande EP-A-0530974.

Des silicones entrant dans cette classe sont les silicones commercialisées par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations ABIL QUAT 3270, ABIL QUAT 3272, ABIL QUAT 3474.

Selon l'invention, les silicones aminées peuvent se présenter sous formes d'huile, de solutions aqueuses, alcooliques ou hydroalcooliques, sous forme de dispersion ou d'émulsion.

Une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsions en particulier sous forme de microémulsions ou de nanoémulsions.

On peut utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique dérivés des acides gras du suif dénommé Tallowtrimonium(CTFA), en association avec un agent de surface non ionique connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

On peut également utiliser par exemple le produit commercialisé sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique le chlorure de triméthyl cétyl ammonium en association avec un agent de surface non ionique le tridécéth-12.

Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit commercialisé sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV), un agent de surface non ionique de formule : C₈H₁₇-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_n-OH où n = 40 dénommé encore octoxynol-40,

un autre agent de surface non ionique de formule : C₁₂H₂₅-(OCH₂-CH₂)_n-OH où n = 6 encore dénommé isolauréth-6, et du glycol.

Avantageusement, la silicone aminée est présente à une concentration comprise entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids et plus particulièrement de 0,3 à 3% en poids.

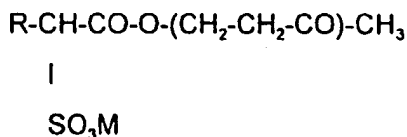
Une forme particulière d'émulsion conforme à l'invention est caractérisée par le fait que la phase lipidique amphiphile comprend en plus ou plusieurs lipides amphiphiles ioniques.

Les lipides amphiphiles ioniques, utilisés dans les émulsions de l'invention, sont choisis dans le groupe formé par les lipides anioniques, les lipides amphotères et de préférence les lipides cationiques.

Les lipides amphiphiles anioniques sont plus particulièrement choisis dans le groupe formé par :

- les sels alcalins du dicétyl- et du dimyristylphosphate;
- les sels alcalins du cholestérol sulfate ;
- les sels alcalins du cholestérol phosphate ;
- les lipoaminoacides tels que les acylglutamates mono et disodiques ;

- les sels de sodium de l'acide phosphatidique ;
- les phospholipides ;
- les dérivés alkylsulfoniques tels que ceux de formule :

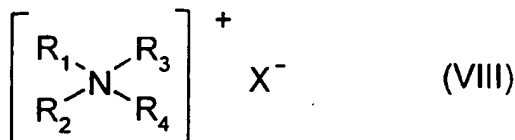


dans laquelle R représente des radicaux alkyle en C₁₆-C₂₂, en particulier les radicaux C₁₆H₃₃ et C₁₈H₃₇, pris en mélange ou séparément et M est un métal alcalin tel que le sodium.

Les lipides amphiphiles cationiques, utilisés dans les émulsions de l'invention, sont choisis, de préférence, dans le groupe formé par les sels d'ammonium quaternaire, les amines grasses et leurs sels.

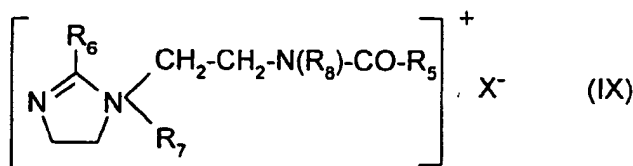
Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

- ceux qui présentent la formule générale (VIII) suivante :



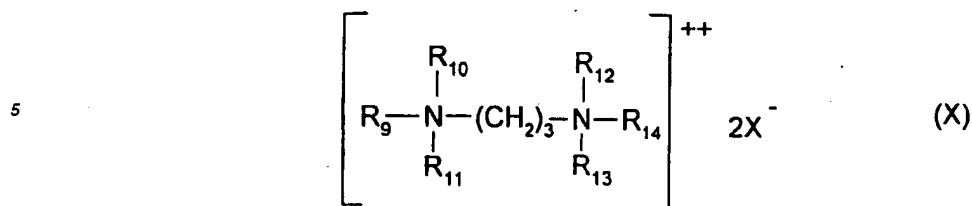
dans laquelle les radicaux R₁ à R₄, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène(C₂-C₆), alkylamide, alkyl(C₁₂-C₂₂)amido alkyle(C₂-C₈), alkyl(C₁₂-C₂₂)acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₂-C₆)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (IX) suivante :



dans laquelle R₅ représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₄, R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R₅ et R₆ désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R₇ désigne méthyle, R₈ désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

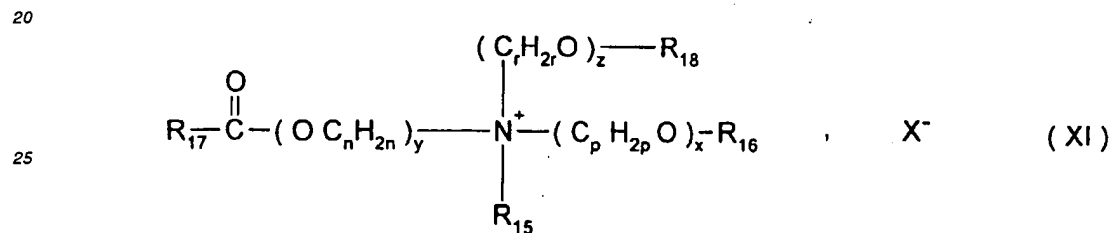
- les sels de diammonium quaternaire de formule (X) :



dans laquelle R_9 désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , et R_{14} , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrate et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesulf diammonium.

les sel d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (XI) suivante :



dans laquelle :

- R_{15} est choisi parmi les radicaux alkyles en C_1 - C_6 et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C_1 - C_6 ;
- R_{16} est choisi parmi :

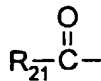
- le radical



- les radicaux R_{20} hydrocarbonés en C_1 - C_{22} linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

- R_{18} est choisi parmi :

- le radical



- les radicaux R_{22} hydrocarbonés en C_1 - C_6 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,
- R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou

ramifiés, saturés ou insaturés ;

- n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- y est un entier valant de 1 à 10 ;
- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- X⁻ est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R₁₆ désigne R₂₀ et que lorsque z vaut 0 alors R₁₈ désigne R₂₂.

Les radicaux alkyles R₁₅ peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence R₁₅ désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme x + y + z vaut de 1 à 10.

Lorsque R₁₆ est un radical R₂₀ hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R₁₈ est un radical R₂₂ hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C₁₁-C₂₁, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, n, p et r, identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X⁻ est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (XI) dans laquelle :

- R₁₅ désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1 ;
- z est égal à 0 ou 1 ;
- n, p et r sont égaux à 2 ;
- R₁₆ est choisi parmi :

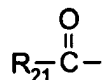
- le radical



- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂
- l'atome d'hydrogène ;

- R₁₈ est choisi parmi :

- le radical



- l'atome d'hydrogène ;

R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (XI) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

La composition selon l'invention contient de préférence un mélange de sels de mono, di et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

Comme mélange de sels d'ammonium, on peut utiliser par exemple le mélange contenant 15 à 30 % en poids de méthylsulfate d'acyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, 45 à 60 % de méthylsulfate de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium et 15 à 30 % de méthylsulfate de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, les radicaux acyles ayant de 14 à 18 atomes de carbone et provenant d'huile de palme éventuellement partiellement hydrogénée.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formulé (VIII) on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de bényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium de cétyltriméthylammonium, de bényl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acetate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK.

Selon l'invention, le chlorure de bényltriméthylammonium est le sel d'ammonium quaternaire le plus particulièrement préféré.

Les lipides ioniques amphiphiles sont présents dans les émulsions de l'invention, de préférence, dans des concentrations allant de 0 à 60 % en poids et plus particulièrement de 10 à 50 % en poids par rapport au poids total de la phase lipidique amphiphile.

Avantageusement, les lipides ioniques amphiphiles sont présents dans les émulsions de l'invention, dans des concentrations allant de 0 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Les émulsions conformes à l'invention comportent une quantité d'huile allant de préférence, de 5 à 40 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et plus particulièrement de 8 à 30 % en poids.

Les huiles pouvant être utilisées dans les émulsions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- les huiles animales ou végétales formées par des esters d'acide gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le tricaprocaprylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule R_9COOR_{10} dans laquelle R_9 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de jojoba ;
- des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géranol, de cade et de bergamote ;
- des hydrocarbures, tels que l'hexadécane ramifié ou non ramifié et l'huile de paraffine ;
- des carbures halogénés, notamment des fluorocarbures tels que des fluoramines par exemple la perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le perfluorodécahydronaphtalène, des fluoroesters et des fluoroethers ;
- des esters d'acide minéral et d'un alcool ;
- des éthers et des polyéthers ;

- des silicones non aminées en mélange avec au moins l'une des huiles définies ci-dessus, par exemple le décaméthylcyclopentasiloxane ou le dodécaméthylcyclohexasiloxane.

Les émulsions conformes à la présente invention peuvent contenir des additifs pour améliorer, si nécessaire, la transparence de la formulation.

Ces additifs sont choisis de préférence dans le groupe formé par :

- les alcools inférieurs en C_1 - C_8 tels que l'éthanol ;
- les glycols tels que la glycérine, le propylèneglycol, le 1,3- butylèneglycol, le dipropylèneglycol, les polyéthylène-glycols comportant de 4 à 16 unités d'oxyde d'éthylène et de préférence de 8 à 12.

Les additifs tels que ceux cités ci-dessus sont présents dans les émulsions de l'invention dans des concentrations allant, de préférence, de 1 à 30% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

En outre, l'utilisation des alcools tels que définis ci-dessus, à des concentrations supérieures ou égales à 5% en poids et de préférence supérieure à 10% en poids, permet d'obtenir des émulsions sans conservateur.

Les émulsions de l'invention peuvent contenir des actifs hydrosolubles ou liposolubles, ayant une activité cosmétique ou dermatopharmaceutique. Les actifs liposolubles sont dans les globules huileux de l'émulsion, tandis que les actifs hydrosolubles sont dans la phase aqueuse de l'émulsion. On peut citer, à titre d'exemples d'actif, les vitamines telles que la vitamine E et ses dérivés, les provitamines telles que le panthénol, les humectants, les filtres solaires siliconés ou non, des agents tensioactifs, des agents conservateurs, des séquestrants, des adoucissants, des parfums, des colorants, des agents modificateurs de viscosité, des agents modificateurs de mousse, des stabilisateurs de mousse, des agents nacrants, des pigments, des agents hydratants, des agents antipelliculaires, des agents antiséborrhéiques, des protéines, des silicones, des céramides, des pseudocéramides, des acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C_{16} - C_{40} tels que l'acide méthyl-18 eicosanoïque, des épaississants, des plastifiants, des hydroxyacides, des électrolytes, des polymères en particulier cationiques et des parfums.

Parmi les épaississants utilisables, on peut citer les dérivés de cellulose tels que l'hydroxyméthylpropylcellulose, les alcools gras tels que les alcools stéarylique, cétyle, bénylique, les dérivés d'algues tels que le satium, des gommes naturelles telles que l'adragante et des polymères synthétiques tels que les mélanges d'acides polycarboxyvinyliques commercialisés sous la dénomination CARBOPOL par la société GOODRICH et le mélange de copolymères acrylate de Na/acrylamide commercialisé sous la dénomination HOSTACERIN PN 73 par la société HOECHST.

Les globules d'huile des émulsions de l'invention, ont de préférence une taille moyenne allant de 30 à 150 nm, plus préférentiellement de 40 à 100 nm et encore plus particulièrement de 50 à 80 nm.

Les émulsions de l'invention peuvent être obtenues par un procédé, caractérisé par le fait qu'on mélange la phase aqueuse, la phase huileuse et les lipides amphiphiles, sous agitation vive, à une température ambiante inférieure à 45°C puis qu'on effectue une homogénéisation haute pression à une pression supérieure à 10^8 Pa et de préférence allant de 12.10^7 à 18.10^7 Pa. Un tel procédé permet de réaliser, à température ambiante, des nanoémulsions compatibles avec des composés actifs thermosensibles, et pouvant contenir des quantités importantes d'huiles et notamment des parfums qui renferment des corps gras, sans les dénaturer.

Un autre objet de l'invention consiste en une composition à usage topique telle qu'une composition cosmétique ou dermatopharmaceutique, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une émulsion telle que définie précédemment ou qu'elle comprend une telle émulsion. L'invention concerne plus particulièrement les compositions capillaires.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées pour le lavage et le nettoyage des matières kératiniques telles que les cheveux et la peau.

Les compositions peuvent par exemple être utilisées pour le nettoyage ou le démaquillage de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent plus particulièrement se présenter sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Les compositions peuvent être également des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage telles que par exemple des gels, ou des mousses. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également de compositions de maquillage telles que des fonds de teint, des crèmes de jour teintées, des mascaras, des fards à joues et à paupières, des rouges à lèvres, des vernis à ongles.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels

que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des émulsions telles que définies ci-dessus comme base de produits de soin et/ou de maquillage et/ou démaquillage pour la peau et/ou le visage et/ou le cuir chevelu et/ou les cheveux et/ou les ongles et/ou les cils et/ou les sourcils et/ou les muqueuses (par exemple les lèvres), tels que des lotions, des sérums, des laits, des crèmes, des eaux de toilette.

Enfin, l'invention porte également sur un procédé non-thérapeutique de soin de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles, des muqueuses ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux, les sourcils, les ongles, les muqueuses ou sur le cuir chevelu une émulsion ou une composition telle que définie ci-dessus.

Les exemples qui suivent, permettront de mieux comprendre l'invention, sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Pour les exemples 1 et 7, le mode opératoire suivant est mis en oeuvre : On mélange les ingrédients à l'aide d'un homogénéisateur à turbine puis on homogénéise à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression du type Soavi-Niro à une pression d'environ 1200 bars, en plusieurs passages (4 à 8) en maintenant la température du produit en dessous d'environ 35°C.

EXEMPLE 1 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- Isostéarate de polyéthylèneglycol (8OE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de bényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 1,6 gMA
- Huile d'avocat 15 g
- Amodiméthicone en émulsion commercialisée sous la dénomination DC2-8902 par la société DOW CORNING 1,75 gMA
- Ethanol absolu 15 g
- Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 95 nm.

Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Après rinçage à l'eau, les cheveux ainsi traités sont doux et lisses.

EXEMPLE 2 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- Isostéarate de polyéthylèneglycol (8OE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de bényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 0,8 gMA
- Huile d'avocat 20 g
- Polydiméthylsiloxane à groupements α , ω -ammonium quaternaire commercialisé sous la dénomination ABIL QUAT 3474 par la société GOLDSCHMIDT 1,9 gMA
- Acétate de tocophérol 1 g
- Ethanol absolu 15 g
- Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 79 nm.

Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Les cheveux ainsi traités sont doux, lisses et faciles à démêler.

EXEMPLE 3 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- 5 - Isostéarate de polyéthylèneglycol (8OE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de béhényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 0,8 gMA
- Huile d'avocat 20 g
- Polydiméthylsiloxane à groupements α, ω -ammonium quaternaire commercialisé sous la dénomination ABIL QUAT 3272 par la société GOLDSCHMIDT 1 gMA
- 10 - Acétate de tocophérol 1 g
- Ethanol absolu 15 g
- Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

15 On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 62 nm.

Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Les cheveux ainsi traités sont doux, lisses et faciles à démêler.

EXEMPLE 4 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- 25 - Isostéarate de polyéthylèneglycol (8OE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de béhényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 0,8 gMA
- Cire liquide de jojoba 17 g
- Polydiméthylsiloxane à groupements α, ω -ammonium quaternaire commercialisé sous la dénomination ABIL QUAT 3474 par la société GOLDSCHMIDT 1,9 gMA
- 30 - Acétate de tocophérol 1 g
- Isohexadécane 3 g
- Ethanol absolu 15 g
- Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

35 On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 79 nm.

Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Les cheveux ainsi traités sont doux, lisses et faciles à démêler.

EXEMPLE 5 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- 45 - Isostéarate de polyéthylèneglycol (8OE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de béhényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 1,6 gMA
- Huile d'avocat 14 g
- Microémulsion de triméthylsilylamodiméthicone commercialisée sous la dénomination SM 2115 par la société GERNAL ELECTRIC 1,2 gMA
- 50 - Ethanol absolu 15 g
- Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

55 On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 70 nm.

Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Les cheveux ainsi traités sont doux, lisses et faciles à démêler.

EXEMPLE 6 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- 5 - Isostéarate de polyéthylèneglycol (BOE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de béhényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 0,8 gMA
- Cire liquide de jojoba 5,25 g
- Huile d'avocat 5,25 g
- 10 - Polydiméthylsiloxane à groupements α, ω -ammonium quaternaire commercialisé sous la dénomination ABIL QUAT 3272 par la société GOLDSCHMIDT 1 gMA
- Cyclométhicone commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination DC245 FLUID 3,5 g
- Ethanol absolu 15 g
- 15 - Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 48 nm.

20 Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Les cheveux ainsi traités sont doux, lisses et faciles à démêler.

EXEMPLE 7 :

On a préparé un après-shampooing de composition suivante :

- 25 - Isostéarate de polyéthylèneglycol (BOE) commercialisé par la société UNICHEMA sous la dénomination ESTOL B UCN PEG-400 monoisostéarate BIO 4,5 g
- Chlorure de béhényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 1,6 gMA
- Cire liquide de jojoba 20 g
- 30 - Polydiméthylsiloxane à groupements α, ω -ammonium quaternaire commercialisé sous la dénomination ABIL QUAT 3474 par la société GOLDSCHMIDT 0,95 gMA
- Polydiméthylsiloxane à groupements α, ω -ammonium quaternaire commercialisé sous la dénomination ABIL QUAT 3272 par la société GOLDSCHMIDT 0,5 gMA
- Acétate de tocophérol 1 g
- 35 - Ethanol absolu 15 g
- Glycérine 5 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

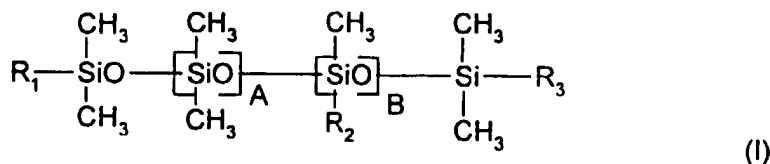
On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 54 nm.

40 Cette composition est appliquée sur des cheveux humides. Les cheveux ainsi traités sont doux, souples et faciles à démêler.

Revendications

- 45 1. Emulsion huile-dans-eau comprenant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une huile, au moins une silicone aminée et une phase lipidique amphiphile, laquelle comprend au moins un lipide amphiphile non-ionique liquide à une température ambiante inférieure à 45°C,
- 50 et que le rapport pondéral de la quantité de phase huileuse sur la quantité de phase lipidique amphiphile est compris entre 2 et 10.
- 2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile non-ionique est choisi parmi les tensioactifs siliconés et les esters d'au moins un polyol choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol
- 55 comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitane, le glycérol comportant de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C_8 - C_{22} , saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée, et leurs mélanges.

3. Emulsion selon la revendication 2, caractérisée en ce que le tensioactif siliconé est un composé de formule (I):



dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 , indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 ou un radical $-(\text{CH}_2)_x - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y - (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_z - \text{OR}_4$, au moins un radical R_1 , R_2 ou R_3 n'étant pas un radical alkyle ; R_4 étant un hydrogène, un radical alkyle ou un radical acyle ;

A est un nombre entier allant de 0 à 200 ;

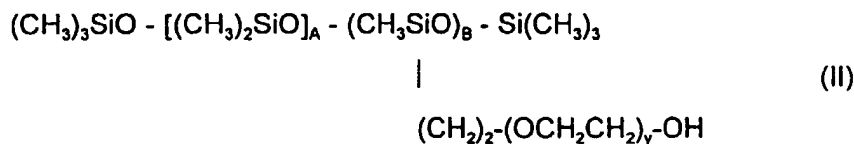
B est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à la condition que A et B ne soient pas égaux à zéro en même temps ;

x est un nombre entier allant de 1 à 6 ;

y est un nombre entier allant de 1 à 30 ;

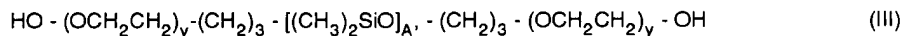
z est un nombre entier allant de 0 à 5.

4. Emulsion selon la revendication 2, caractérisée en ce que le tensioactif siliconé est un composé de formule (II):



dans laquelle A est un nombre entier allant de 20 à 105, B est un nombre entier allant de 2 à 10 et y est un nombre entier allant de 10 à 20.

5. Emulsion selon la revendication 2, caractérisée en ce que le tensioactif siliconé est un composé de formule (III):



dans laquelle A' et y sont chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 10 à 20.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone aminée est choisie parmi :

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :

162(b)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 842 652 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

20.05.1998 Bulletin 1998/21(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/00**(21) Numéro de dépôt: **97402295.6**(22) Date de dépôt: **01.10.1997**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**(30) Priorité: **15.11.1996 FR 9613978****18.03.1997 FR 9703281**(71) Demandeur: **L'OREAL****75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Restle, Serge**
95390 Saint Prix (FR)

- **Cauwet-Martin, Danièle**
75011 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Andral, Christophe André Louis**
L'OREAL

Centre de Recherche Charles Zviak
Département Propriété Industrielle
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cedex (FR)

(54) **Nanoémulsion à base de lipides amphiphiles non-ioniques et cationiques et utilisation**

(57) La présente demande concerne une émulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, comprenant une phase lipidique amphiphile contenant au moins un lipide am-

phiphile non-ionique liquide à température ambiante inférieure à 45°C et au moins un lipide amphiphile cationique ainsi qu'à ses utilisations en cosmétique ou en dermopharmacie.

not nonionic block polymer

EP 0 842 652 A1

Description

La présente invention a trait à une émulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm et comprenant une phase lipidique amphiphile à base de lipides amphiphiles non-ioniques liquides à une température ambiante inférieure à 45°C et de lipides amphiphiles cationiques ainsi qu'à leur utilisation en application topique notamment en cosmétique et en dermopharmacie.

Les émulsions huile-dans-eau sont bien connues dans le domaine de la cosmétique et de la dermopharmacie notamment pour la préparation de produits cosmétiques tels que des lotions, des toniques, des sérums, des eaux de toilette.

Cependant, la présence de concentrations importantes d'huiles végétales, animales ou minérales dans des compositions rend leur formulation difficiles. En effet, les compositions sont généralement instables au stockage et les propriétés cosmétiques sont insuffisantes. En particulier, l'application de telles compositions sur les cheveux entraîne un toucher gras, une difficulté de rinçage. De plus, les cheveux séchés sont sans volume et ont un toucher chargé.

On connaît dans l'état de la technique des nanoémulsions comprenant une phase lipidique amphiphile constituée de phospholipides, d'un lipide cationique, d'eau et d'un filtre solaire hydrophobe.

Elles sont obtenues par un procédé d'homogénéisation à haute pression. Ces émulsions présentent l'inconvénient d'être instables au stockage aux températures traditionnelles de conservation à savoir entre 0 et 45°C. Elles conduisent à des compositions jaunes et produisent des odeurs de rance qui se développent après quelques jours de conservation. De plus, ces émulsions n'apportent pas de bonnes propriétés cosmétiques. Elles sont décrites dans la revue « DCI » d'avril 1996, pages 46-48.

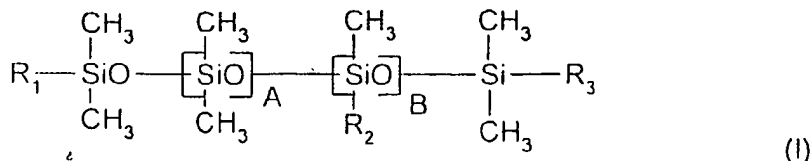
La demanderesse a découvert, de façon inattendue, de nouvelles émulsions dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, stables au stockage entre 0 et 45°C après au moins un mois. Les nanoémulsions conformes à l'invention sont préparées à des températures entre 20 et 45°C et sont compatibles avec des actifs thermosensibles. Elles peuvent contenir des quantités importantes d'huile. Elles peuvent notamment contenir des quantités importantes de parfum et améliorer leur rémanence. Elles favorisent également la pénétration des actifs dans les couches superficielles de la peau et le dépôt d'actif sur les fibres kératiniques telles que les cheveux. Les cheveux traités avec ces nanoémulsions sont brillants sans avoir un toucher ou un aspect gras, ils se démêlent facilement, sont plus doux et plus nerveux.

La présente invention a pour objet des émulsions huile-dans-eau ayant des globules d'huile dont la taille moyenne est inférieure à 150 nm, caractérisée par le fait qu'elles comprennent une phase lipidique amphiphile comprenant au moins un lipide amphiphile non-ionique liquide à une température ambiante inférieure à 45°C et au moins un lipide amphiphile cationique et que le rapport pondéral de la quantité d'huile sur la quantité de phase lipidique amphiphile est compris entre 2 et 10 et de préférence entre 3 et 6.

Les lipides amphiphiles non-ioniques de l'invention sont préférentiellement choisis parmi les tensioactifs siliconés et les esters d'au moins un polyol choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitane, le glycérol comportant de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C₈-C₂₂, saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée. On peut également utiliser les mélanges des composés ci-dessus.

Les tensioactifs siliconés utilisables selon l'invention sont des composés siliconés comportant au moins une chaîne oxyéthylénée -OCH₂CH₂- et/ou oxypropylénée -OCH₂CH₂CH₂-. Comme tensioactifs siliconés pouvant être utilisés selon la présente invention, on peut citer ceux décrits dans les documents US-A-5364633 et US-A-541 1744.

De préférence, le tensioactif siliconé utilisé selon la présente invention est un composé de formule (I) :



dans laquelle :

R₁, R₂, R₃, indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C₁-C₆ ou un radical -(CH₂)_x - (OCH₂CH₂)_y - (OCH₂CH₂CH₂)_z - OR₄, au moins un radical R₁, R₂ ou R₃ n'étant pas un radical alkyle ; R₄ étant un hydrogène, un radical alkyle ou un radical acyle ;

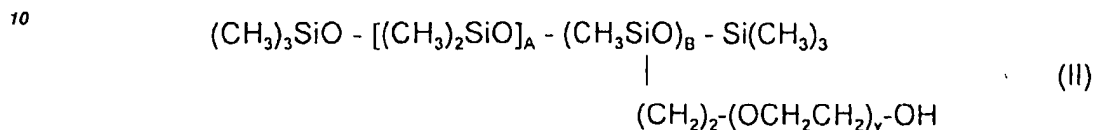
A est un nombre entier allant de 0 à 200 ;

B est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à la condition que A et B ne soient pas égaux à zéro en même temps ;

x est un nombre entier allant de 1 à 6 ;
 y est un nombre entier allant de 1 à 30 ;
 z est un nombre entier allant de 0 à 5.

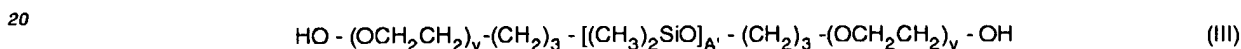
5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, dans le composé de formule (I), le radical alkyle est un radical méthyle, x est un nombre entier allant de 2 à 6 et y est un nombre entier allant de 4 à 30.

On peut citer, à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (I), les composés de formule (II) :



15 dans laquelle A est un nombre entier allant de 20 à 105, B est un nombre entier allant de 2 à 10 et y est un nombre entier allant de 10 à 20.

On peut également citer à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (I), les composés de formule (III) :



dans laquelle A' et y sont des nombres entiers allant de 10 à 20.

25 On peut utiliser comme composés de l'invention ceux commercialisés par la société Dow Corning sous les dénominations DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 et Q4-3667. Les composés DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 sont des composés de formule (II) où respectivement A est 22, B est 2 et y est 12 ; A est 103, B est 10 et y est 12 ; A est 27, B est 3 et y est 12.

Le composé Q4-3667 est un composé de formule (III) où A est 15 et y est 13.

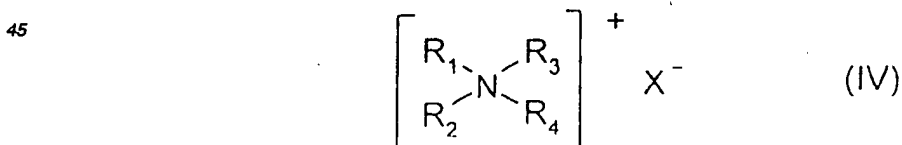
Parmi les lipides amphiphiles non ioniques, on peut plus particulièrement citer, à titre d'exemple :

- 30
- l'isostéarate de polyéthylèneglycol de poids moléculaire 400,
 - l'isostéarate de diglycérile,
 - le laurate de polyglycérol comportant 10 unités de glycérol,
 - l'oléate de sorbitane,
 - 35 - l'isostéarate de sorbitane,
 - le cocoate d' α -butylglucoside ou le caprate d' α -butylglucoside.

Les lipides amphiphiles cationiques, utilisés dans les nanoémulsions de l'invention, sont choisis, de préférence, dans le groupe formé par les sels d'ammonium quaternaire, les amines grasses et leurs sels.

40 Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

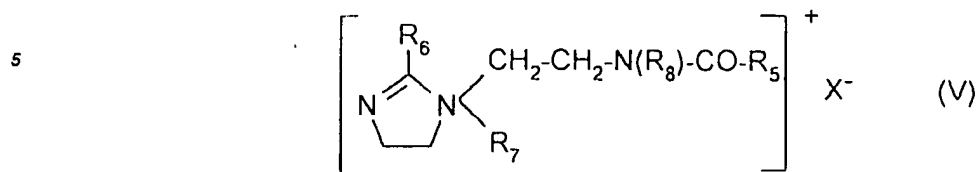
- ceux qui présentent la formule générale (IV) suivante :



50 dans laquelle les radicaux R_1 à R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène(C_2 - C_6), alkylamide, alkyl(C_{12} - C_{22})amido alkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_2 - C_6)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

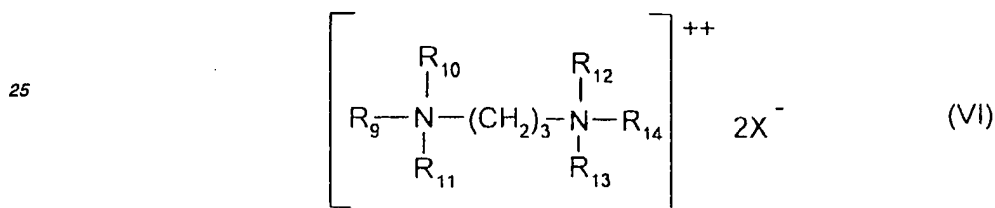
55

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolium, comme par exemple celui de formule (V) suivante :



dans laquelle R_5 représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R_7 représente un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R_5 et R_6 désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_7 désigne méthyle, R_8 désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

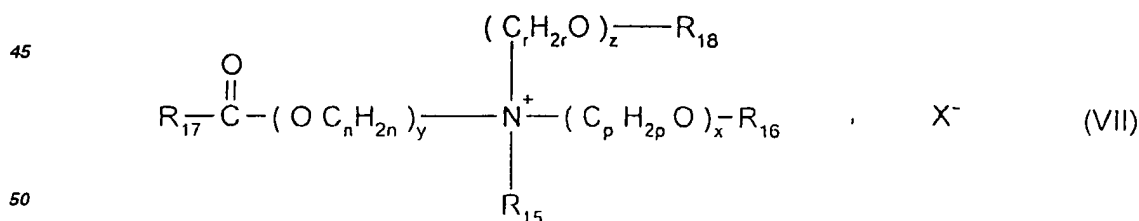
- les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :



dans laquelle R_9 désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propane-sulfate diammonium.

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- R_{15} est choisi parmi les radicaux alkyles en $\text{C}_1\text{-C}_6$ et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- R_{16} est choisi parmi :
- le radical



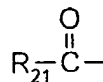
5

- les radicaux R_{20} hydrocarbonés en C_1 - C_{22} linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

10 - R_{18} est choisi parmi :

- le radical

15



20

- les radicaux R_{22} hydrocarbonés en C_1 - C_6 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
- l'atome d'hydrogène,

25

- R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- y est un entier valant de 1 à 10 ;
- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- X^- est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

30

sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{16} désigne R_{20} et que lorsque z vaut 0 alors R_{18} désigne R_{22} .

Les radicaux alkyles R_{15} peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence R_{15} désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

35

Lorsque R_{16} est un radical R_{20} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R_{18} est un radical R_{22} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

40

De préférence, x et z, identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, n, p et r, identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

45

L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X^- est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

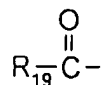
On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

50

- R_{15} désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1 ;
- z est égal à 0 ou 1 ;
- n, p et r sont égaux à 2 ;
- R_{16} est choisi parmi :

55

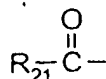
- le radical



- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂
- l'atome d'hydrogène ;

- R₁₈ est choisi parmi :

- le radical



- l'atome d'hydrogène ;

R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (VII) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWOWITCO.

La composition selon l'invention contient de préférence un mélange de sels de mono, di et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

Comme mélange de sels d'ammonium, on peut utiliser par exemple le mélange contenant 15 à 30 % en poids de méthylsulfate d'acyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, 45 à 60% de méthylsulfate de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium et 15 à 30% de méthylsulfate de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, les radicaux acyles ayant de 14 à 18 atomes de carbone et provenant d'huile de palme éventuellement partiellement hydrogénée.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (IV) on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de bényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CE-RAPHYL 70» par la société VAN DYK.

Selon l'invention, le chlorure de bényltriméthylammonium est le sel d'ammonium quaternaire le plus particulièrement préféré.

Les lipides cationiques amphiphiles sont présents dans les nanoémulsions de l'invention, de préférence, dans des concentrations allant de 1 à 60% en poids et plus particulièrement de 10 à 50 % en poids par rapport au poids total de la phase lipidique amphiphile.

Les lipides cationiques amphiphiles sont présents dans les nanoémulsions de l'invention, de préférence, dans des

concentrations allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion.

Les nanoémulsions conformes à l'invention comportent une quantité d'huile allant de préférence, de 5 à 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion et plus particulièrement de 8 à 30% en poids.

Les huiles pouvant être utilisées dans les émulsions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- les huiles animales ou végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le tricaprocaprylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule $R_9\text{COOR}_{10}$ dans laquelle R_9 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de jojoba ;
- des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysopé, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de bergamote ;
- des hydrocarbures, tels que l'hexadécane et l'huile de paraffine ;
- des carbures halogénés, notamment des fluorocarbures tels que des fluoramines par exemple la perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le perfluorodécahydronaphtalène, des fluoroesters et des fluoroethers ;
- des esters d'acide minéral et d'un alcool ;
- des éthers et des polyéthers ;
- des silicones en mélange avec au moins l'une des huiles définies ci-dessus, par exemple le décaméthylcyclopentasiloxane ou le dodécaméthylcyclohexasiloxane.

Les émulsions conformes à la présente invention peuvent contenir des additifs pour améliorer, si nécessaire, la transparence de la formulation.

Ces additifs sont choisis de préférence dans le groupe formé par :

- les alcools inférieurs en C_1-C_8 tels que l'éthanol ;
- les glycols tels que la glycérine, le propylène glycol, le 1,3- butylène glycol, le di-propylène glycol, les polyéthylène glycols comportant de 4 à 16 unités d'oxyde d'éthylène et de préférence de 8 à 12.

Les additifs tels que ceux cités ci-dessus sont présents dans les émulsions de l'invention dans des concentrations allant , de préférence, de 1 à 30% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

En outre, l'utilisation des alcools tels que définis ci-dessus, à des concentrations supérieures ou égales à 5% en poids et de préférence supérieure à 15%, permet d'obtenir des émulsions sans conservateur.

Les émulsions de l'invention peuvent contenir des actifs hydrosolubles ou liposolubles, ayant une activité cosmétique ou dermatopharmaceutique. Les actifs liposolubles sont dans les globules huileux de l'émulsion, tandis que les actifs hydrosolubles sont dans la phase aqueuse de l'émulsion. On peut citer, à titre d'exemples d'actif, les vitamines telles que la vitamine E et ses dérivés, les provitamines telles que le panthénol, les humectants, les filtres solaires siliconés ou non, des agents tensioactifs, des agents conservateurs, des séquestrants, des adoucissants, des colorants, des agents modificateurs de viscosité, des agents modificateurs de mousse, des stabilisateurs de mousse, des agents nacrants, des pigments, des agents hydratants, des agents antipelliculaires, des agents antiséborrhéiques, des protéines, des silicones, des céramides, des pseudocéramides, des acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en $C_{16}-C_{40}$ tels que l'acide méthyl-18 eicosanoïque, des épaississants, des plastifiants, des hydroxyacides, des électrolytes, des polymères en particulier cationiques et des parfums.

Parmi les épaississants utilisables, on peut citer les dérivés de cellulose tels que l'hydroxyméthylpropylcellulose, les alcools gras tels que les alcools stéarylique, cétyle, bénylique, les dérivés d'algues tels que le sargassum, des gommes naturelles telles que l'adragante et des polymères synthétiques tels que les mélanges d'acides polycarboxyvinyliques commercialisés sous la dénomination CARBOPOL par la société GOODRICH et le mélange de copolymères acrylate de Na/acrylamide commercialisé sous la dénomination HOSTACERIN PN 73 par la société HOECHST.

Les globules d'huile des émulsions de l'invention, ont de préférence une taille moyenne allant de 30 à 150 nm, plus préférentiellement de 40 à 100 nm et encore plus particulièrement de 50 à 80 nm.

Les nanoémulsions de l'invention peuvent être obtenues par un procédé, caractérisé par le fait qu'on mélange la phase aqueuse et la phase huileuse , sous agitation vive, à une température ambiante inférieure à 45°C puis qu'on effectue une homogénéisation haute pression à une pression supérieure à 10^8 Pa et de préférence allant de $12 \cdot 10^7$ à $18 \cdot 10^7$ Pa. Un tel procédé permet de réaliser, à température ambiante, des nanoémulsions compatibles avec des composés actifs thermosensibles, et pouvant contenir des quantités importantes d'huiles et notamment des parfums

qui renferment des corps gras, sans les dénaturer.

Un autre objet de l'invention consiste en une composition à usage topique telle qu'une composition cosmétique ou dermopharmaceutique, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une émulsion telle que définie précédemment ou qu'elle comprend une telle émulsion. L'invention concerne plus particulièrement les compositions capillaires.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées pour le lavage, le nettoyage et le démaquillage des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les muqueuses.

Les compositions de l'invention peuvent plus particulièrement se présenter sous forme de shampooings, d'après-shampooings à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

Les compositions peuvent être également des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage telles que par exemple des gels ou des mousses. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des émulsions telles que définies ci-dessus comme base de produits de soin et/ou de maquillage et/ou démaquillage pour la peau et/ou le visage et/ou le cuir chevelu et/ou les cheveux et/ou les ongles et/ou les cils et/ou les sourcils et/ou les muqueuses (par exemple les lèvres), tels que des lotions, des sérums, des laits, des crèmes, des eaux de toilette.

Enfin, l'invention porte également sur un procédé non-thérapeutique de soin de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles, des muqueuses ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles, les muqueuses ou le cuir chevelu une émulsion telle que définie ci-dessus.

Les exemples qui suivent, permettront de mieux comprendre l'invention, sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Pour les exemples 1 et 4, le mode opératoire suivant est mis en oeuvre :

- dans une première phase A, on homogénéise les lipides amphiphiles non ioniques et cationiques avec l'huile et les actifs et adjuvants lipophiles à une température d'environ 45°C ;
- dans une seconde phase B, on dissout les actifs et adjuvants hydrophiles à une température de 20 à 30°C ;
- puis, on mélange les phases A et B à l'aide d'un homogénéisateur à turbine puis on homogénéise à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression du type Soavi-Niro à une pression de 1500 bars, en 7 passages en maintenant la température du produit en dessous d'environ 35°C.

EXEMPLE 1 : Nanoémulsion d'huile d'avocat

Première phase :

- Isostéarate de PEG-400, vendu par la société UNICHEMA 4,5 %
- Chlorure de bényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique) 0,5 %
- Huile d'avocat 20 %
- Ethanol absolu non dénaturé 15 %

Deuxième phase :

- Eau déminéralisée 54,7 %
- Glycérine 5 %

On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 63 nm.

EXEMPLE 2 : Soin capillaire non rincé

- Mélange de polyacrylamide, d'isoparaffine en C₁₃-C₁₄ et de laureth-7 vendu sous la dénomination SEPIGEL 305 par la société SEPPIC 0,9 g
- 5 - Nanoémulsion de l'exemple 1 15 g
- Conservateur, parfum qs
- HCl qs pH 6
- Eau qsp 100 g

10 Les cheveux traités avec cette composition sont faciles à démêler et ont un toucher naturel et non gras.

EXEMPLE 3 : Après-shampooing rincé

- Alcool cétylstéarylique 4 g
- 15 - Mélange de myristate/palmitate/stéarate de myristyle cétyle et stéaryle vendu sous la dénomination Blanc de baleine synthétique par la société LASERSON 1 g
- Nanoémulsion de l'exemple 1 10 g
- Chlorure de bényltriméthylammonium 3 g
- Conservateur, parfum qs
- 20 - Eau qsp 100 g

Les cheveux traités avec cette composition sont faciles à démêler, doux et brillants.

EXEMPLE 4 : Nanoémulsion d'huile d'avocat

25

Première phase :

- Isostéarate de PEG-400, vendu par la société UNICHEMA 4,5 %
- Méthosulfate de distéaryl éthyl hydroxyéthyl ammonium (lipide amphiphile cationique) 0,5 %
- 30 - Huile d'avocat 20 %
- Ethanol absolu non dénaturé 15 %

Deuxième phase :

- 35 - Eau déminéralisée 54,7 %
- Glycérine 5 %

On obtient une émulsion particulièrement fluide dont la taille des globules est de l'ordre de 50nm.

40

EXEMPLE 5 : Shampooing

- Laurylsulfate de sodium (C₁₂/C₁₄ à 70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 28% de MA 17 gMA
- Cocoylbétaïne (DEHYTON AB 30) 2,5 gMA
- 45 - Nanoémulsion de l'exemple 4 7,5 g
- Monoisopropanolamide de coprah 3 g
- Distéarate d'éthylèneglycol 3 g
- Parfum, conservateur qs
- NaOH qs pH 7,1
- 50 - Eau déminéralisée qsp 100 g

Cette composition selon l'invention présente un excellent pouvoir moussant. Les cheveux traités avec cette composition sont faciles à démêler, doux et brillants.

55

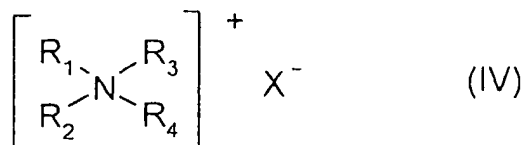
Revendications

1. Emulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm comprenant une

phase lipidique amphiphile, caractérisée par le fait que ladite phase lipidique amphiphile comprend au moins un lipide amphiphile non-ionique liquide à une température ambiante inférieure à 45°C et au moins un lipide amphiphile cationique et que le rapport pondéral de la quantité d'huile sur la quantité de phase lipidique amphiphile est compris entre 2 et 10 et de préférence entre 3 et 6.

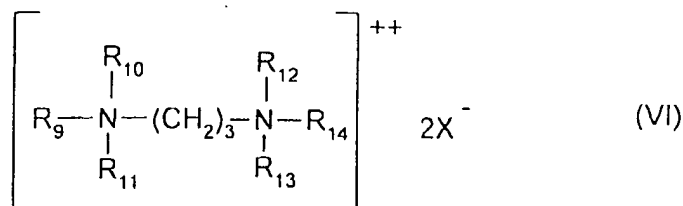
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile non-ionique est choisi parmi les tensioactifs siliconés et les esters d'au moins un polyol choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitane, le glycérol comportant de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C₈-C₂₂, saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée, et leurs mélanges.
3. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile cationique est choisi dans le groupe formé par les sels d'ammonium quaternaire et les amines grasses.
4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les sels d'ammonium quaternaire sont choisis dans le groupe formé par :

- les sels d'ammonium quaternaire de formule générale (IV) suivante :



dans laquelle les radicaux R₁ à R₄, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C₂-C₆)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium,
- les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :



dans laquelle R₉ désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ et R₁₄ sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates,

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile cationique est présent dans des concentrations allant de 1 à 60 % en poids par rapport au poids total de la phase lipidique amphiphile et de préférence de 10 à 50% en poids.
6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle comprend une proportion d'huile allant de 5 à 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.
7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'huile est choisie dans le

groupe formé par :

- les huiles animales ou végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols ou bien les huiles végétales ou animales de formule R_9COOR_{10} dans laquelle R_9 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone ;
- les huiles essentielles naturelles ou synthétiques ;
- les hydrocarbures ;
- les carbures halogénés ;
- les esters d'acide minéral et d'alcool ;
- les éthers et polyéthers ;
- les silicones en mélange avec au moins l'une des huiles définies ci-dessus.

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient un actif cosmétique ou dermopharmaceutique, hydrosoluble ou liposoluble.

9. Composition à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une émulsion ou comprend une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Utilisation d'une émulsion telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme ou dans des produits de soin et/ou de lavage et/ou de maquillage et/ou démaquillage du corps et/ou du visage et/ou des muqueuses et/ou du cuir chevelu et/ou des cheveux et/ou des ongles, et/ou des cils et/ou des sourcils.

11. Procédé de traitement non-thérapeutique de la peau, des cheveux, des muqueuses, des ongles, des cils, des sourcils et/ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux, les muqueuses, les ongles, les cils, les sourcils ou le cuir chevelu une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Procédé de préparation d'une émulsion telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on mélange la phase aqueuse et la phase huileuse, sous agitation vive, à une température ambiante inférieure à 45°C puis qu'on effectue une homogénéisation haute pression à une pression supérieure à 10^8 Pa.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la pression varie de $12 \cdot 10^7$ à $18 \cdot 10^7$ Pa.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 97 40 2295

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
|--|---|-----------------------------------|---|
| A | EP 0 433 131 A (L'ORÉAL) * le document en entier * | 1-13 | A61K7/00 |
| A | EP 0 433 132 A (L'ORÉAL) * le document en entier * | 1-13 | |
| A | EP 0 334 777 A (GATTEFOSSE S.A.) | 1-13 | |
| A | FR 2 730 932 A (L'ORÉAL SOCIÉTÉ ANONYME) * le document en entier * | 1-13 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) |
| | | | A61K |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| LA HAYE | | 5 février 1998 | Luyten, H |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | | |
| <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> | | | |
| <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date C : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

EP 0 842 652 A1 (1998-02-05)